

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE PHOSPHATZEMENTSTANDARDKONSISTENZ
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

von

Dagmar Schleiß

1972

Aus der konservierenden Abteilung
der Klinik für Zahn- Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes Gutenberg Universität Mainz
(Direktor: Prof. Dr. Dr. W. Ketterl)

Untersuchungen über die Phosphatzementstandardkon-
sistenz in Abhängigkeit von der Temperatur

Inaugural Dissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johannes Gutenberg Universität Mainz

vorgelegt von
Dagmar Schleiß
aus Kaiserslautern

Dekan: Prof. Dr. A. Mayet

Referent: Prof. Dr. Dr. W. Ketterl

Tag der mündlichen Prüfung: 14.7.1972



gesamtherstellung
ditters bürodienst
mainz

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Entwicklung des Phosphatzementes	2
II. Prüfvorschriften für Phosphatzemente	10
1. ADA und FDI	11
2. Spezifikationen	13
3. Standardkonsistenz	18
III. Eigene Versuche	19
a. Material	19
b. Methode	20
c. statistische Verfahren	24
1. Ergebnisse	27
e. Diskussion	28
IV. Zusammenfassung	30
Literaturverzeichnis	32

I Entwicklung des Phosphatzementes

Zement besteht aus zwei Komponenten, einer Flüssigkeit und Pulver, die miteinander gemischt zu einer festen Konsistenz abbinden.

Mit der Herstellung des ersten Zementes befaßte sich der Franzose Sorel M. Er stellte aus Magnesit oder Dolomit mit Glaspulver und Schlacken vermischt das Pulver her und verwandte als Flüssigkeit Magnesiumchloridlösung mit Leim, Gummi und Eiweiß (1). Dieser Marmor- oder Sorelkitt findet heute noch Verwendung beim Fugen von Marmorarbeiten und bei der Herstellung von Kunststeinen. Daneben wird als Bauzement der seit über 100 Jahren bekannte Portlandzement aus Kalkstein, Kieselsäure und Ton verwandt, der mit Wasser angerührt wird. Beide bilden die Grundlage für die Erforschung der zahnärztlichen Zemente.

Zinkoxydchloridzement aus Sorelkitt entwickelt wurde in Deutschland unter dem Namen "Pariser Zahnkittmasse" oder "Suersenscher Zement" geführt und bestand aus Zinkoxyd als Pulver und einer Zinkchloridlösung als Flüssigkeit. Jedoch die stark ätzende Wirkung auf die Pulpa veranlaßte zu Verbesserungen der zahnärztlichen Zemente. So gelang es dem Potsdamer Zahnarzt Rostaing im Jahre 1877 einen Zement herzustellen, der gewebsfreundlicher war, da anstelle der Zinkchloridlösung Phosphorsäure und zwar ein Gemisch aus Pyro- und Metaphosphorsäure verwandt wurde. Dieser unter

dem Namen "Dentigene" im Handel erschienene Phosphatzement ist auch heute noch die Basis, auf der die Weiterentwicklung der zahnärztlichen Zemente erfolgt.

Im Jahre 1905 stellten Ascher und Steinbeck einen Aluminiumphosphatzement - als künstlicher Zahnschmelz propagiert - her; er konnte jedoch mit dem herkömmlichen Phosphatzement von Rostaing nicht konkurrieren, da er pulpenschädigend wirkte.

Da von einem zahnärztlichen Zement eine ganze Reihe von Eigenschaften gefordert werden, wie z. B. einfache Handhabung, kombiniert mit der Stabilität und der Gewebsunschädlichkeit, ist es einzusehen, daß in den letzten 50 Jahren nur zwei Grundtypen von zahnärztlichen Zementen entwickelt wurden: die Zinkoxydeugenolzemente und die Zinkoxyphosphatzemente (15).

Erst in neuerer Zeit wurden vom National Bureau of Standards durch Forschungsarbeiten die Zinkoxyd-Eugenol-Ebazelemente entwickelt, wobei die Einführung der o-Äthoxybenzoesäure (amerikanisch: eba) anstelle der Phosphorsäure als Fortschritt in Bezug auf die mechanische Festigkeit des Zementes angesehen wird (9).

Eine Weiterentwicklung der Phosphatzemente zeigte sich in den 70-er Jahren mit der Herstellung eines Zementes auf Carboxylatbasis, der "eine echt physiko-chemische Bindung zwischen der Zahnoberfläche und dem aufgetragenen Material" (15) zustande kommen läßt.

Durch den der Firma Espe und Poly - C von de Trey, zwei Polycarboxylatzemente, wurden nach der Spezifikation

Nr. 6 der FDI geprüft, denn eine ihnen eigene Prüfvorschrift ist noch nicht vorhanden.

Die Zahnärztlichen Zemente ohne die Polycarboxylatzemente wurden in vier Gruppen unterteilt.

- a. Die provisorischen Zemente wie z. B. Fletcher, dessen Pulver aus Zinkoxyd, Zinksulfat, Mastix und Zucker und die Flüssigkeit aus Wasser und Gummi arabicum besteht.
- b. Die Phosphatzemente oder Zinkoxyphosphatzemente. Sie setzen sich hauptsächlich aus Zinkoxyd als Pulver und Phosphorsäure als Flüssigkeit zusammen.
- c. Die Silikatzemente beinhalten Oxydgemische des Aluminiums, Berylliums, Kalziums sowie Kieselsäure, Phosphate und Flußmittel. Als Flüssigkeit dient die Phosphorsäure.
- d. Die Steinzemente setzen sich aus Zinkphosphat- und Silikatzementen zusammen und sind ebenso wie letztere pulpenschädigend.

Der Indikationsbereich der einzelnen Gruppen ist sehr unterschiedlich. Die Silikat- und Steinzemente werden dank ihrer Transparenz hauptsächlich im sichtbaren Bereich verwendet, während im Seitenzahngebiet sowie bei Jugendlichen in der Front dem Phosphatzement mit seiner größeren Gewebsverträglichkeit der Vorrang gegeben wird. So dient er in sahniger Konsistenz als Befestigungsmittel für Inlays, Kronen und Brücken, als druckloser Verschluß nach einer direkten Überkappung oder

Vitalamputation mit Calciumhydroxyd, wobei nach Untersuchungen von K e t t e r l (10) keinerlei Gefahr der Pulpenschädigung durch die Phosphorsäure zu erwarten ist, da diese die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schicht nicht durchdringen kann. Weiterhin findet er in dieser Form als Wurzelfüllmaterial Verwendung, indem ihm ein Medikament mit desinfizierender Wirkung wie z. B. Thymol oder Jodoform beigemischt wird. In der sogenannten "Glaserkitt-Form" (10) elastisch fest wird der Phosphatzement (Zinkoxyphosphatzement) als Unterfüllungsmaterial zum Schutze vor thermischen Reizen unter Amalgamfüllungen und als Pulpenschutz unter Silikat- und Steinzementfüllungen gelegt. Mit ihm können die Retention einer muldenförmigen Kavität durch Ausformung derselben erhöht werden und gleichzeitig die unter sich gehenden Stellen in der Kavität beseitigt werden. Außerdem wird er zum Zahnaufbau vor Eingliederung einer Metallkrone verwendet und bei wurzelgefüllten Zähnen am Kanaleingang als Grundlage einer endgültigen Füllung (10). Die provisorischen Zemente sind zum Befestigen von Zinnkappchen oder anderen Provisorien sowie als Abdeckung einer devitalisierenden oder medikamentösen Einlage.

Nach K e t t e r l (10) setzt sich Zinkoxyphosphatzement zusammen aus einem Pulver, das zu 80 % aus Zinkoxyd besteht und durch Glühen von CO_2 und H_2O befreit wurde, sowie aus einer Härtermasse (20%), die eine ähnliche Zusammensetzung wie Bauzement aufweist.

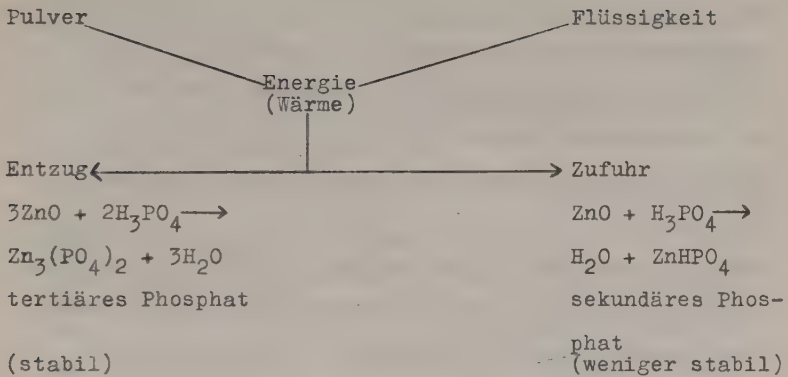
Weiterhin enthält es als Spurenelemente CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 .

Die Flüssigkeit besteht aus über 50% gebundener Orthophosphorsäure, wenige Prozent freie Orthophosphorsäure, über 25% Wasser und kolloidal gelöste Phosphate.

Die Herstellung des Pulvers und der Flüssigkeit von Zinkoxyphosphatzement beschreibt uns D o l d e r (6) wie folgt.

Er wird bei 1100°C in Schamotteformen von Ziegelsteingröße mit CaF_2 und Bi_2O_3 als Flußmittel gebrannt.

Die Stoffe sintern dabei zu einer festen Masse, die gebrochen, gemahlen, gesiebt und gefärbt ein feinkörniges homogenes Pulver ergibt. Die Flüssigkeitszubereitung dagegen braucht mehrere Jahre, da die Dissoziation der einzelnen Bestandteile sehr langsam vonstatten geht. Man erhält dann erst eine klare homogene Flüssigkeit vom Viscositätsgrad des Glycerins. Bei der Verarbeitung von Pulver und Flüssigkeit zu einer plastischen Masse erfolgt nach K e t t e r l (10) eine Diffusion der Phosphorsäure in die Randbezirke der Pulverpartikel. Dabei bildet sich unter Wasseraustritt primäres, sekundäres und tertiäres Zinkphosphat, das in der weiteren Aushärtung alles in tertiäres und sogar in basisches Zinkphosphat übergeht. Der schwierige Vorgang dieses exothermen Abbindeprozesses, bei dem in der primären Erhärtungsphase Reaktionstemperaturen zwischen $40^\circ - 44^\circ\text{C}$ erreicht werden, stellt K e t t e r l (10) in folgendem Schema dar.



Die maximale Reaktionswärmeabgabe erfolgt nach 1 1/2 - 2 1/2 Minuten, während der Temperaturabfall wesentlich langsamer ist (3).

Ein optimaler Zement ganz gleich zu welchem Zweck er benötigt würde, müßte

- a. leicht zu verarbeiten,
- b. formbeständig in der Erhärtungsphase sowie nach der Abbindung,
- c. gewebunschädlich,
- d. porenfrei sein,
- e. genügende Härte aber keine Sprödigkeit besitzen,
- f. genügende Haftfestigkeit und Haftfähigkeit an das Zahngewebe haben,
- g. Die Farbe soll möglichst zahnähnlich und soll
- h. ein schlechter Wärmeleiter sein.

Jedoch all diese Eigenschaften in einem Zement zu vereinigen dürfte wohl kaum gelingen und ist bis heute

auch noch nicht erreicht worden. Man weiß zwar, welche Bedingungen notwendig sind, um ein optimales Ergebnis zu erlangen, aber durch äußere Umstände sowie durch das "persönliche Moment" (17) beim Anspateln und Verarbeiten schleichen sich immer wieder Fehlerquellen ein.

Was vom Hersteller verlangt wird, ist ein feinkörniges homogenes Pulver, das die Erhärtung durch die in Reaktion tretende größere Oberfläche schneller erfolgen läßt. Die Korngröße soll im Durchschnitt 5 - 15 μ betragen(6). Außerdem wird nach K n i s c h e w s k i (13) die Haftfähigkeit des Zementes im Sinne einer Verzahnung besser, wenn das Pulver nicht zu grobkörnig, wenn die Zementschicht dünn ist und die Haftflächen mit Rillen versehen sind.

Die Abbindegeschwindigkeit des Zementes kann erhöht werden

- a. durch Wasserentzug der Flüssigkeit, was oft beim Offenstehenlassen der Flaschen durch Wasserverdunstung geschieht,
- b. durch Erwärmung der Mischplatte und Verkürzung der Anrührzeit,
- c. durch Zusatz von Gummi arabicum und Glycerin und
- d. durch eine Vergrößerung der Pulvermenge bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge.

Gleiche Teile Pulver und Flüssigkeit ergeben eine nicht erwünschte Beschleunigung des Abbindeprozesses. Denn

je schneller ein Zement erhärtet desto widerstandsärmer und poröser wird er (12). Von Bakterien durchsetzt und vom Speichel leichter ausgewaschen verliert er seinen Wert in der Mundhöhle.

Durch den Säuregehalt zeigen alle Phosphatzemente eine gewisse bakterizide Wirkung, was jedoch nur im plastischen Zustand möglich ist, da schon nach 4 Stunden, wie S t ü b e n und G o d t (16) beweisen, keine nennenswerte Säureabgabe mehr festzustellen ist. Diese Zeit allerdings ist wegen der Säurekonzentration das kritische Moment für die Pulpa bei der Verwendung von Phosphatzement. Aber wenn er bei tiefer gehenden Kavitäten in der richtigen festen Konsistenz angewandt wird oder noch eine die Pulpa schützende Einlage darunter gegeben wird, dürfte wohl kaum die Gefahr einer Devitalisation derselben in Betracht gezogen werden.

II Prüfvorschriften für Phosphatzemente

Um dem Hersteller Richtlinien für die Entwicklung von "certified material" (5) zu geben, zeigte sich die Notwendigkeit, Prüfvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe aufzustellen.

So ordnet D o l d e r (6) entsprechend dem Verwendungszweck die Werkstoffe in drei Kategorien.

- I. Technische Hilfsstoffe wie z. B. Gips und Einbettmassen, wo eine einfache technische Prüfung allen Belangen genügt.
- II. Temporäre zahnärztliche Werkstoffe z. B. Phosphatzemente, Wachse u.s.w., bei deren Prüfung die besonderen Mundverhältnisse beachtet werden müssen.
- III. Permanente zahnärztliche Werkstoffe wie Füllmaterialien, die am Patient längere Zeit geprüft und beobachtet werden müssen.

Vor allem nach dem Mißerfolg von Ascher und Steinbeck 1905 mit ihrem Aluminiumphosphatzement erhob sich die Forderung nach Prüfvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe besonders für Zemente. Es wurden dann Minimal- und Maximalbedingungen aufgestellt, die die Standardkonsistenz, Abbindezeit, Druckfestigkeit, Löslichkeit, Filmdicke, maximale Korngröße und den Arsengehalt betreffend. Weiterhin wurden Richtlinien für die Verarbeitung, die Zusammensetzung, für die Gebrauchsanweisung, Verpackung und die Beschriftung gesetzt.

Mehrere Länder haben sich bemüht Prüfungsvorschriften , die sogenannten Spezifikationen, für zahnärztliche Werkstoffe auszuarbeiten. In England befaßte sich damit das British Standard Institution, in Australien das Australian Standard Institution und in Amerika die American Dental Association, kurz ADA genannt, deren Spezifikationen zum großen Teil von der Fédération Dentaire Internationale übernommen wurden. Die American Dental Association gibt seit 1928 Spezifikationen heraus. Sie ist dem National Bureau of Standards, der staatlichen Materialprüfstelle in Washington DC, angeschlossen.

Pfaffenbarger schrieb zusammen mit Sweeney W. T. und Isaacs A. schon 1933 über den Zinkoxyphosphatzement und entwickelte Prüfmethoden. Ein Jahr später brachten diese Autoren einen Artikel über die physikalischen Eigenschaften von 17 Zinkoxyphosphatzementen heraus. 1938 tritt dann die ADA Spezifikation Nr. 8 für Zinkoxyphosphatzemente in Kraft, die des öfteren revidiert und geändert wurde, aber doch im großen Ganzen auf den vor 25 Jahren angegebenen Methoden beruht.

Da sich diese wissenschaftlichen Untersuchungen nur auf technische Prüfungen des Materials bezogen, und die Verhältnisse in der Mundhöhle nicht berücksichtigt werden, konnte diesem Test keine volle Gültigkeit zugesagt werden. Deshalb wurde in neuerer Zeit in San Francisco dem United States Public Health Service

eine Abteilung untergeordnet, die die Reaktionen der Materialien in Bezug auf die Mundhöhle untersucht (14). Von den insgesamt 18 Spezifikationen, die die American Dental Association herausgegeben hat, wurden von der Fédération Dentaire Internationale, kurz FDI, neun übernommen.

Diese Internationale Organisation für Zahnärzte wurde 1900 in Paris gegründet und tagt seitdem jedes Jahr. Das umfassende Programm der FDI ist heute in Kommissionen aufgeteilt, deren eine auf dem Gebiet der Erforschung zahnärztlicher Materialien, Instrumente, Einrichtungsgegenstände und Arzneimittel tätig ist. Weiterhin arbeitet die Fédération Dentaire Internationale mit einer Reihe internationaler Organisationen zusammen, so z. B. mit der Weltgesundheitsorganisation und der ISO (Internationale Standardisierungsorganisation). Die beiden Letzgenannten wie auch die FDI sind für die Normung der klinischen Terminologie auf internationaler Ebene zuständig, während in Deutschland der DNA (Deutscher Normenausschuß) an diese Stelle tritt.

Jedoch für die zahnärztlichen Materialien sind immer noch die FDI Spezifikationen, die gleichzeitig Prüf- und Verpackungsvorschriften sowie Qualitätsnormen beinhalten, maßgebend. Da sie als Sammlung von Prüfvorschriften anzusehen sind, können sie in keiner Weise mit der Deutschen Industrienorm (DIN) oder den ISO¹Vorschriften verglichen werden, denn in diesen

wird immer nur eine Eigenschaft erklärt. Die für diese Arbeit interessierende Spezifikation Nr. 6 der FDI für Zinkphosphatzemente lautet wie auszugsweise angegeben (8).

1. Anwendungsbereich und Klassifikationen

1.1 Anwendungsbereich: Diese Spezifikation gilt für Zinkphosphatzement, der hauptsächlich folgenden Zwecken dient: zum Einzementieren, als Unterfüllung und als provisorischer Verschuß.

1.2 Typen und Klassen: Diese Spezifikation gilt für folgende Typen von Phosphatzement.

Typ I Feinkorn

Typ II Mittelkorn

2. Anwendbare Spezifikationen

2.1 Spezifikationen: Die von der American Chemical Society empfohlene Spezifikation für Reagenz Phosphorsäure ist für den Arsentest (4.3.7) anwendbar.....

3. Anforderungen

3.1 Material. Der Zement besteht aus einem Pulver und einer Flüssigkeit. Wenn beides nach Anweisung des Herstellers vermennt wird, erhärtet die Mischung.

3.2 Flüssigkeit

3.2.1 Bedingungen: Die Flüssigkeit muß wasserklar sein und es dürfen weder Ablagerungen noch Bodensatz an der Innenseite des Behälters vorhanden sein.

3.2.2 Volumen. Wird der Zement als Packungseinheit

(1 Fl. Pulver und 1 Fl. Flüssigkeit) geliefert, so sollen 20% mehr Flüssigkeit vorhanden sein als benötigt werden, wenn diese Menge Pulver mit dieser Flüssigkeit zu einem Zement von Standardkonsistenz gemischt wird (4.3.2).

3.3. Pulver

3.3.1 Bedingungen. Das Pulver muß frei von Verunreinigung sein. Das Pigment soll im Pulver einheitlich verteilt sein.

3.4. Noch nicht erhärteter Zement

3.4.1 Durchspateln. Beim Durchspateln der Zemente dürfen sich keine Klümpchen oder Körnchen bilden, und es darf kein Gas entstehen.

3.5. Erhärteter Zement

3.5.1 Farbe. Die Farbe des Zementes soll den Wünschen des Abnehmers entsprechen.

3.6 Arsengehalt. Die Beschränkung des Arsengehaltes soll Tab. 1 entsprechen.

3.7 Physikalische Eigenschaften. Die Anforderung an die Härtezeit, Druckfestigkeit, Dicke des Films und Löslichkeit sollen den Angaben in Tab. 1 entsprechen.

3.8 Gebrauchsanweisungen. In den Gebrauchsanweisungen sollen auch Angaben über die Temperatur der Platte, das Pulver-Flüssigkeitsverhältnis, die Art und Zeit des Mischvorgangs und die maximale Arbeitszeit zwischen dem Ende der Mischzeit und der Applikation enthalten sein.

Tab. 1 Anforderungen an Zinkphosphatzemente nach der
FDI Spezifikation NR. 6

Härtungszeit		Druckfestigkeit	Dicke des Films	
bei 37°		nach 24 Std.		
Min.	Max.	Min.	Max	
			Typ I	Typ II
5min.	9min.	700kg/cm ²	25	40
			Mikron	

Fortsetzung Tab. 1

Löslichkeit	Arsengehalt
nach 24 Std.	
Max.	Max.
Gewichtsprozent	Gewichtsprozent
0,2	0,0002
(1 Teil in 500 000)	

Die entsprechende ADA Spezifikation Nr. 8 für zahnärztliche Zinkphosphatzemente - 1. Revision gültig seit 1. Juli 1938 überprüft 1955 (2) - gleicht der FDI Spezifikation, nur sind die einzelnen Punkte etwas anders aufgeteilt. Ich gebe daher nur die wichtigsten Werte nach dieser Spezifikation für Zinkphosphatzement an (2).

Auszüge aus der ADA Spezifikation Nr. 6 für zahnärztliche Zinkphosphatzemente

Abbindezeit	Druckfestigkeit	Filmdicke
37°C, relative		
Luftfeuchtigkeit	lin. nach	Max.
100%	7 Tagen	
Min.	Max.	
4min	10min,	840kg/cm ²
		40 Mikron

Fortsetzung der ADA Tabelle

Löslichkeit u. Verwitterung	Arsengehalt
Max. in Gewichtsprozent nach	
7 Tagen in aqua dest.	1 Teil auf 500 000
	Teile
0,3%	0,0002% (Gew.%)

Im Gegensatz zur FDI Spezifikation wird die Druckfestigkeit erst nach 7 Tagen geprüft, sowie die maximale Filmdicke mit 40 Mikron bei der ADA Spezifikation nur den Zement Typ Mittelkorn beachtet. In einer früheren Abfassung dieser Spezifikation wurde auch die Druckfestigkeit nach 24 Std. mit 350kg/cm² verlangt.

Zum besseren Verständnis dieser Zahlen möchte ich die Werte einiger von mir verwendeter Phosphatzemente in Bezug auf Erhärtung, Druckfestigkeit und Löslichkeit erwähnen. Nach C r a m e r (4) ist

die Erhärtungszeit von

Bayer normalhärtend

7 min. 15 sec

Harvard schnellhärtend	5 min 30 sec
Tenet	6 min 15 sec

die Druckfestigkeit von

Bayer normalhärtend	525kg/cm ²
Harvard schnellhärtend	969kg/cm ²
Tenet	1430kg/cm ²

die Löslichkeit im Durchschnitt bei

Bayer normalhärtend	0,262 %
Harvard schnellhärtend	0,048 %
Tenet	0,008 %

Wie aus diesem Vergleich zu ersehen ist, werden die Zemente den Anforderungen der Spezifikation in Bezug auf die Erhärtung und Löslichkeit gerecht, jedoch die nötige Druckfestigkeit wird von dem Bayer Phosphatzement normalhärtend nicht erreicht.

Bewegt sich aber ein Zement im Toleranzbereich der Spezifikation, so ist noch lange nicht gesagt, daß er auch den klinischen Untersuchungen standhalten würde. Da der Phosphatzement in zwei Konsistenzen einmal dünnflüssig sahnig und zum andern zäh plastisch verwandt wurde, mußte die Entscheidung getroffen werden, welche der beiden Eigenschaften für die Prüfvorschrift maßgebend sein soll. Weil aber bei provisorischen Füllungen, wie auch bei Unterfüllungen keine großen Ansprüche in Bezug auf die Festigkeit gestellt wurden, prüfte man den Phosphatzement in seiner Eigenschaft als Befestigungsmittel, d. h. das Material wird sahnig angerührt.

Als Ausgangsbasis für die Prüfmethoden wird eine Konsistenz gesucht, die das Pulver - Flüssigkeitsverhältnis beim Anmischen ebenso berücksichtigt wie das Fließvermögen des Zementes, der als Befestigungsmittel alle Oberflächenteile von Zahn und Objekt bedecken soll.

Es wurde die Standardkonsistenz entwickelt, die besagt: 0,5ml Flüssigkeit wird soviel Pulver beigemischt bis nach 10 Minuten Erhärtungszeit bei einer Belastung von 120g eine Scheibe entsteht, die einen Durchmesser von $30\text{mm} \pm 1\text{mm}$ besitzt. Die Berücksichtigung anderer Faktoren wie z. B. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wird in der Versuchsbeschreibung erwähnt.

D r u m (7) fordert, daß nicht von jedem Zement die besten Eigenschaften untersucht werden, sondern diejenigen bei einer brauchbaren Standardkonsistenz.

Auch das Verhältnis Pulver - Flüssigkeit, wobei die Pulvermenge von 0,8 g - 1,7 g bei den verschiedenen Fabrikaten variiert, muß in der Prüfvorschrift berücksichtigt werden.

III Eigene Versuche

a. Material

Es wurden die Veränderungen der Standardkonsistenz bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Prüfmaterial wurden benutzt:

1. Bayer Phosphatzement normalhärtend, Farbe weißgelb, dem laut Gebrauchsanweisung eine Abbindezeit von 6 - 7 Minuten bei Mundtemperatur d. h. bei 37°C zukommt. Das Mischungsverhältnis wird mit 2 Teilen Pulver : 1 Teil Säure angegeben. Das Anrühren soll sich über 1 $1/2$ Minuten erstrecken, und die Anrührplatte soll $18 - 20^{\circ}\text{C}$ aufweisen.
2. Weiterhin wurde Tenet Phosphatzement der Firma Vivadent verwandt, das in acht verschiedenen Farbnuancen angeboten wird.
3. Schließlich wurde Harvard Zement schnellhärtend der Firma Richter und Hofmann aus Berlin untersucht, bei dem eine Erhärtungszeit von 3 - 5 Minuten bei 37°C bestehen soll. Für die Versuchsreihe wurde von den 16 im Handel befindlichen Farben weißlichgelb genommen.

b. Methode

Laut Prüfungsvorschrift wurden folgende Maßnahmen durchgeführt.

Der Inhalt der Pulverpackungen von Tenet, Bayer Phosphatzement und Harvard Phosphatzement wurde in je einen 1 - 2 Liter großen Behälter geschüttet und 2 Stunden bei 25 Umdrehungen/Minute gemischt.

Die Flüssigkeiten wurden in je eine saubere mit Glasstopfen versehene Flasche von 100ml geleert.

Der Prüfraum soll zur Standardkonsistenzbestimmung eine Temperatur von $23^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ und eine relative Luftfeuchtigkeit von $50\% \pm 5\%$ besitzen.

Angemischt wurde der Zement auf einer Glasplatte von 150mm Länge, 75mm Breite und 20mm Dicke, deren Oberfläche zumindest zur Hälfte beim Mischvorgang verwendet werden soll. Als Anrührspatel wurde ein Achatspatel benutzt, da dieser von der Säure nicht angegriffen wird.

Wegen der entstehenden Reaktionswärme wurde auch das Pulver nicht auf einmal in die Flüssigkeit eingerührt, sondern nach der FDI Spezifikation folgendermaßen aufgeteilt (8):

- a. Die Gesamtmenge wird in 4 Teile
- b. ein Viertel in zwei Achtel und
- c. ein Achtel in zwei Sechzehntel geteilt.

Eingerührt wurden diese Teilmengen, indem mit der kleinsten Portion in den nun aufgeführten Zeitabständen begonnen wurde.

10 Sekunden

10 Sekunden

10 Sekunden

15 Sekunden

15 Sekunden

30 Sekunden

Nach 1 1/2 Minuten sollten weder Pulverpartikel noch Flüssigkeit auf der Glasplatte übrigbleiben. Auch die Führung des Spatels, wobei nur lineare Bewegungen und keine kreisende erlaubt sind, ist in der Spezifikation festgelegt.

Zur Durchführung der Versuche war als erstes die Standardkonsistenz bei $23^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ und $50\% \pm 5\%$ relativer Luftfeuchtigkeit zu bestimmen. Dabei wurde

1. eine Vorrichtung benötigt, mit der 0,5ml Zement abgemessen werden kann, und

2. eine Vorrichtung zum Belasten mit einem Gewicht von 100g sowie eine Glasplatte ungefähr 50 x 50mm groß, die 20g wiegt.

Fig. 1

Vorrichtung zur Zementabmessung

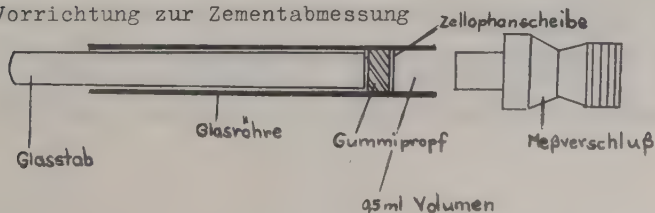
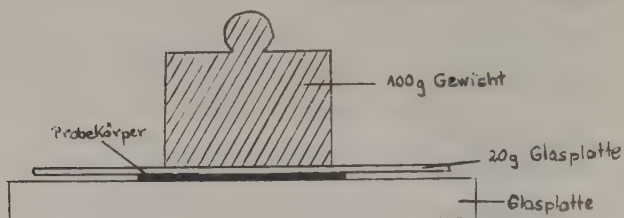


Fig. 2

Vorrichtung zur Belastung mit einem Gewicht



Die Standardkonsistenz wurde dann wie folgt bestimmt:

Zinkphosphatpulver wurde auf 0,01g genau gewogen und zusammen mit 0,5ml Flüssigkeit - in einer graduierten Pipette abgemessen - auf die Glasplatte gebracht und nach der oben beschriebenen Methode gemischt. Nach 1 1/2 Minuten wurde der Zement zusammengetragen und in das Glasrohr (Fig. 1) von 0,5ml Volumen gebracht. Mit dem Glasstab, der den Gummipropf schiebt, wurde dann die abgemessene Zementmenge auf eine saubere Glasplatte gedrückt, wobei die zylindrische Form des noch plastischen Probekörpers möglichst erhalten bleiben sollte. Die zwischen Gummipropf und Zementmenge liegende Zellophanscheibe war als Isolation gedacht, damit sich der Zement beim Herausdrücken besser von seiner Unterlage löst.

Nach 3 Minuten gemessen ab Mischbeginn wurde der Prüfkörper mit der 20g Glasplatte und mit dem 100g

Gewicht (Fig. 2) für weitere 7 Minuten belastet.

Nach den insgesamt 10 Minuten wurde der Durchmesser der Zementscheibe mit zwei senkrecht zueinander stehenden Geraden gemessen, und deren Mittelwert ergab den endgültigen Durchmesser. Die geforderte Standardkonsistenz war dann erreicht, wenn die Zementscheiben in drei Versuchen bei gleicher Pulvermenge einen Durchmesser von $30\text{mm} \pm 1\text{mm}$ besaßen. War dies nicht der Fall, so war die Pulvermenge so lange um $0,05\text{g}$ zu variieren bis die gewünschte Größe der Scheiben in drei Versuchen erhalten wurde. Daraus ergaben sich folgende Standardkonsistenzen

Bayer Phosphatzement normalhärtend	0,5ml : 1,10g
Tenet Oxyphosphatzement	0,5ml : 1,05g
Harvard Phosphatzement schnellhärtend	0,5ml : 1,05g

Von diesen Mischungsverhältnissen ausgehend wurden die einzelnen Durchmesser der Zementscheiben bei 18° , 20° , 22° , 24° , 26° , 28° und 30°C ermittelt, während die relative Luftfeuchtigkeit von $50\% \pm 5\%$ konstant blieb. Noch niedrigere Temperaturen zu wählen wäre nicht besonders sinnvoll, da dann der Zement nicht mehr in der zylindrischen Form auf die Glasplatte zu bringen wäre, weil er zu dünnflüssig ist. Genauso zwecklos wäre es die Temperatur beim Mischen über 30°C zu führen, da der Zement zu schnell abbindet und schon in der Abmeßröhre erhärtet, sodaß eine anschließende Belastung keine Veränderung der Größe des Zementkörpers ergäbe.

c. Statistische Verfahren

Für Versuch wurden:

1. der Mittelwert,

die Standardabweichung und

der Standardfehler des Mittelwertes nach nachstehender Formel berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

2. der 95% Konfidenzbereich für den Mittelwert nach der Formel

$$\bar{x} - \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad \text{--- } \tau \text{ ---} \quad \bar{x} + \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

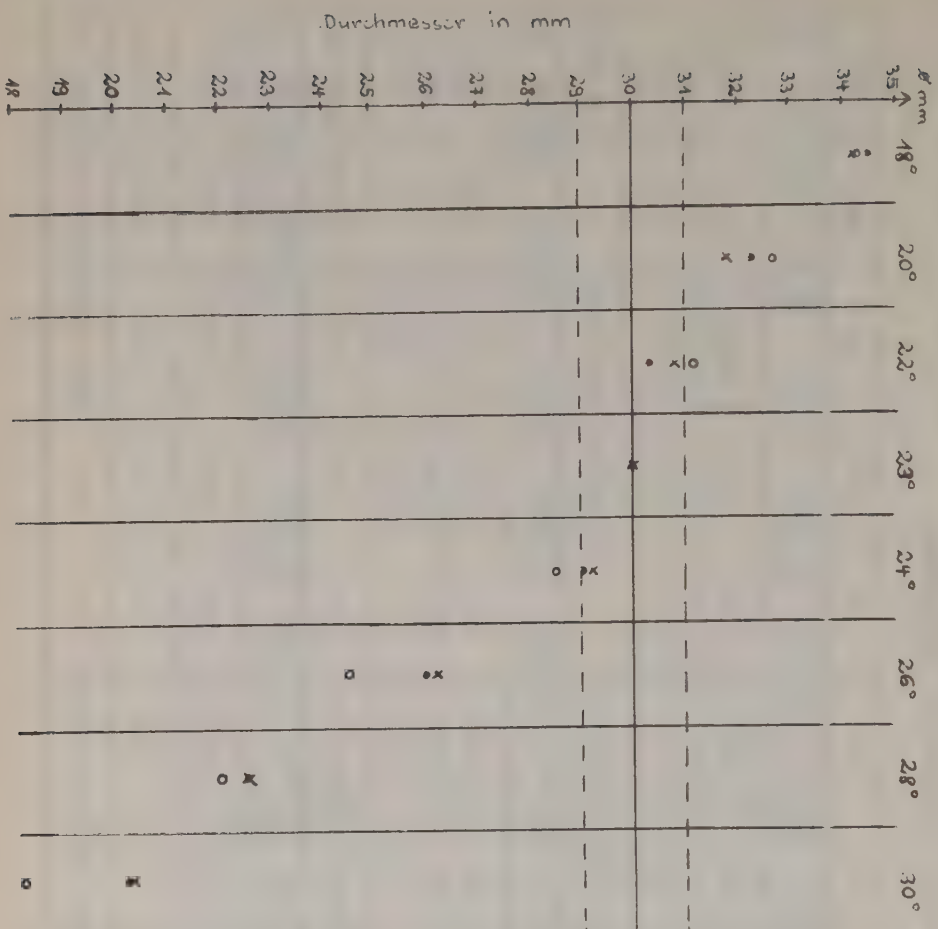
errechnet, wobei t = Schwellenwert der t - Verteilung für $n - 1$ Freiheitsgrade und $\alpha = 0,05$ ist.

3. Darstellung des Mittelwertes auf einer Kontrollkarte bei vorgegebenem Mittelwert von 30mm und Toleranzgrenzen von 31mm und 29mm.

Tab 1 Versuchsergebnisse und statistische Maßzahlen

Material	Temperatur									
Bayer Phosphat- zement	Versuchser- gebnisse in mm	18°	20°	22°	23°	24°	26°	28°	30°	
		1. Vers. 34 2. " 34,5 3. " 34	1. Vers. 34 2. " 32 3. " 32,5	1. Vers. 30,5 2. " 34 3. " 34	1. Vers. 30 2. " 30 3. " 30	1. Vers. 28,5 2. " 29,5 3. " 29,5	1. Vers. 26 2. " 26 3. " 26,5	1. Vers. 23,5 2. " 23,5 3. " 23,5	1. Vers. 21 2. " 21 3. " 21	
	Mittelwert in mm	34,2	34,8	30,8	30	29,2	26,2	23,5	20,3	
	$\bar{s}_x$	0,2	0,4	0,2	—	0,3	0,2	—	0,3	
	Konfidenz- bereich in mm	33,5 - 34,9	29,9 - 33,7	30,1 - 31,5	—	27,8 - 30,6	25,5 - 26,9	—	18,9 - 21,7	
Tenet Phosphat- zement	Versuchser- gebnisse in mm	1. Vers. 34,5 2. " 34,5 3. " 34,5	1. Vers. 32 2. " 32 3. " 33	1. Vers. 30,5 2. " 30 3. " 30,5	1. Vers. 30 2. " 30 3. " 30	1. Vers. 29 2. " 29 3. " 29	1. Vers. 26 2. " 26 3. " 26	1. Vers. 22 2. " 22 3. " 22,5	1. Vers. 20,5 2. " 20 3. " 20	
	Mittelwert in mm	34,5	32,3	30,3	30	29	26	22,5	20,2	
	$\bar{s}_x$	—	0,3	0,2	—	—	—	0,3	0,2	
	Konfidenz- bereich in mm	—	30,9 - 33,7	29,6 - 31	—	—	—	21,3 - 23,7	19,5 - 20,9	
	Versuchser- gebnisse in mm	1. Vers. 34 2. " 34,5 3. " 34,5	1. Vers. 33 2. " 32,5 3. " 32,5	1. Vers. 31 2. " 34 3. " 31,5	1. Vers. 30 2. " 30 3. " 30	1. Vers. 28,5 2. " 29,5 3. " 28,5	1. Vers. 24 2. " 25,5 3. " 24	1. Vers. 22,5 2. " 22 3. " 21,5	1. Vers. 18,5 2. " 18 3. " 18	
Harvard Phosphat- zement	Mittelwert in mm	34,3	32,7	31,2	30	28,5	24,5	22	18,2	
	$\bar{s}_x$	0,2	0,2	0,2	—	—	0,5	0,3	0,2	
	Konfidenz- bereich in mm	33,6 - 35	32 - 33,4	30,5 - 31,9	—	—	22,3 - 26,7	20,8 - 23,3	17,5 - 18,9	

Abb. 3 Mittelwerte der Versuchsergebnisse



Temperatur

Toleranzgrenze obere

vorgegebener Mittelwert
der Standardkonsistenz

Toleranzgrenze untere

x = Phosphazement Bayer

o = Tenet Phosphazement

□ = Hayward Phosphazement

d. Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse und die statistischen Maßzahlen für den Temperaturbereich von 18⁰-30⁰C der drei Phosphatzemente - Bayer Phosphatzement, Tenet Oxyphosphatzement und Harvard Phosphatzement schnellhärtend - aufgeführt.

In Abb. 3 sind die Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse bei Temperaturen 18⁰, 20⁰, 22⁰, 23⁰, 24⁰, 26⁰, 28⁰ und 30⁰C in einer Art Kontrollkarte eingezeichnet.

Wie nun aus Tab. 1 und Abb. 3 hervorgeht, ändert sich der Durchmesser der Zementscheiben oberhalb 24⁰C und unterhalb 22⁰C stark, d. h. er wird schneller kleiner und schneller größer. Diese Verkleinerung bzw. Vergrößerung des Durchmessers verläuft aber nicht proportional, sondern verringert sich bei steigender Temperatur zunehmend schneller, während er bei fallender Temperatur doch wesentlich langsamer ansteigt.

Im Bereich von 23⁰ $\pm$ 1⁰C hält sich der Durchmesser in den Toleranzgrenzen von 30mm $\pm$ 1mm. Ausnahme macht hier nur Harvard Phosphatzement schnellhärtend, der mit 31,2mm bei 22⁰C und mit 28,5mm bei 24⁰ über die Toleranzgrenzen hinausgeht.

e. Diskussion

Die Untersuchungen der drei Phosphatzemente Bayer, Harvard und Tenet stellten ein Abhängigkeitsverhältnis von Temperatur und Durchmesser der Standardkonsistenz fest. Es hat sich ergeben, daß im nahen Temperaturbereich von 23°C - bei 24°C und 22°C - die Durchmesser doch ungefähr die Größe des Standardkonsistenzdurchmessers von $30\text{mm} \pm 1\text{mm}$ haben. Mit fallender oder steigender Temperatur jedoch wurde ein verzögertes bzw. schnelleres Erhärten gestellt, wodurch sich auch die Durchmesser der einzelnen Zementscheiben von dem Standardkonsistenzdurchmesser unterscheiden. Daß die Standardkonsistenz die sahnig angerührte Form des Zementes ist, hat mit seinem Hauptverwendungszweck als Befestigungsmittel zu tun. Aber bei dem heute häufigen Gebrauch von Phosphatzement als Unterfüllung oder temporäre Füllung bin ich wie W e i k a r t (20) der Meinung, daß unbedingt auch diese elastisch feste Form prüftechnisch erfaßt werden sollte.

Weiterhin stimme ich K i r s c h s i e p e r (12) zu, daß die Komprimierung mit der Glasplatte und dem Gewicht ein Schwachpunkt dieser Spezifikation darstellt. Denn die Kompressionseigenschaft des Materials hängt nicht nur vom Plastizitätsgrad ab, der in Relation zum Mischungsverhältnis, der Art und Intensität der Verarbeitung steht, sondern auch von der dem

Zement eigenen Erhärtungs- und Abbindegeschwindigkeit. So liegt je nach Korngröße und Glühgrad des Zinkoxyds, wie auch durch andere exogene Faktoren, die Erhärtung des einen Zementes früher und des anderen später.

Hinzu kommen dann noch die Unsicherheitsfaktoren, denen persönliche Eigenschaften zugrunde liegen sowie auch die Tatsache, daß es recht schwierig ist, selbst bei einem eigens dafür geschaffenen Versuchsraum, die Temperatur über mehrere Versuche hinweg konstant zu halten. Jedoch wird dies in der statistischen Auswertung der Versuchsergebnisse berücksichtigt.

IV. Zusammenfassung

Nach einer Betrachtung der Entwicklung des Phosphatzementes folgt die Darstellung der Notwendigkeit einer Prüfvorschrift. Es werden die beiden großen Prüfinstitute American Dental Association und die Fédéralisation Dentaire Internationale vorgestellt und deren Entstehung und Tätigkeitsbereich erläutert. Ein kurzer Auszug aus der FDI Spezifikation Nr. 6 für Zinkphosphatzemente leitet über zu den eigenen Versuchen. Sie beweisen, daß bei den drei Phosphatzementen, von Bayer der gleichnamige Zementnormalhärtend-, von der Firma Vivadent "Tenet" und von Richter und Hofmann "Harvard Zement schnellhärtend" eine Abhängigkeit des Durchmessers der Standardkonsistenz von der Temperatur besteht. In jeweils drei Versuchen pro Temperatureinheit wurden die Durchmesser bei 18°, 20°, 22°, 23° (als Bezugskonstante muß sie zuerst ermittelt werden) 24°, 26°, 28° und 30°C gemessen. Die Ergebnisse und die statistischen Maßzahlen wurden in einer Tabelle aufgeführt und auf einer Art Kontrollkarte die Mittelwerte der Zemente bei den einzelnen Temperaturen eingezeichnet und verglichen. Es zeigte sich, daß bei $23^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ der erlaubte Durchmesser von 30mm $\pm$ 1mm nicht durchweg von allen drei Zementen eingehalten werden konnte. Dabei zeigten Bayer Phosphatzement und Tenet die wohl besten Ergebnisse. In einer

kurzen Diskussion werden einige Kritiken an Prüfungsmethoden und Prüfungsvorschriften geäußert.

Literaturverzeichnis

- 1 Abraham, I: "Die technische Entwicklung der
 Zahnzemente"
 Dtsch. Wnschr. Zahnk. 30, 532 (191
- 2 American Den- Spezifikation Nr. 8 für Zinkphos-
 tal Association:phatzemente
 Guide to Dental materials 1961/62
 Chicago 1962, 40
 1. Revision gültig seit Juli 1936
 überprüft 1951
- 3 Braun, E: "Vergleichende medizinische-physi-
 kalische Untersuchungen von Phos-
 phatzementen sowie deren Verhalten
 zu medikamentösen Einlagen"
 Med. Diss Berlin 1965
- 4 Cramer, H.G: "Systematische Untersuchungen über
 physikalische Eigenschaften verschu-
 dener Zinkoxydphosphatzemente un-
 ter besonderer Berücksichtigung der
 Filmdicke und ihrer Abhängigkeit
 von der Korngrößenverteilung des
 Zementpulvers"
 Med. Diss Mainz 1966
- 5 Dolder, E: "Die Beurteilung zahnärztlicher
 Produkte in den Vereinigten Staaten
 von Nordamerika"

- Schweiz. Mnschr. Zahnhk. 53, 713
(1943)
- 6 Dolder, E: "Zahn-Mund- und Kieferheilkunde"
Bd. 5 Häupl, Verlag Urban&Schwarzen-
berg München/Berlin 1955, 688
- 7 Drum, W: "Prüfungsvorschrift für Phosphat-
zement"
Dt. zahnärztl. Z. 4, 1555 (1949)
- 8 Fédéralisation Dentaire Inter-
nationale: Spezifikation Nr. 6 für Zinkphos-
phatzement
Zahnärztl. Mitt. 6, 285 (1967)
- 9 Hofmann, D: "Physikalische und chemische Eigen-
schaften einiger Befestigungszemen-
te"
Quintessenz 8 (1969) Ref. 3922, 1
- 10 Ketterl, W: "Über Zinkoxyphosphatzement"
Zahnärztl. Praxis 17, 1 (1966)
- 11 Kirschsieper, S: "Mein Beitrag zur Frage der Prüfungs-
vorschrift"
Dt. zahnärztl. Z. 6, 770 (1951)
- 12 Kluczka, J: "Alte und neue Füllmaterialien,
ihre Indikation und ihre Verwendung"
Zahnärztl. Rdsch. 11, 281 (1953)
- 13 Knischewski, F: "Repetitorium der werkstofflichen
grundlagen der Zahnprothetik"
Teil II. Nichtmetallische Werkstof-
fe, Verlag Neuer Merkur GmbH Köln-
Lindenthal 3 1963, 27

- 14 Philipps, R.W: "Neuere Entwicklungen bei Füllma-
terialien"
Quintessenz 6 (1970) Ref, 4132, 1
- 15 Smith, D.C: "Ein neuer zahnärztlicher Zement"
Quintessenz 3 (1969) Ref. 3788, 1
- 16 Stüben, J. und " Experimentelle Untersuchungen über
Godt, H: die Säureabgabe bei verschiedenen
Silikat- und Phosphatzementen "
Schweiz. Mnschr. Zahnhk. 74, 983
(1964)
- 17 Weikart, P: "Prüfung von Zahnzementen auf ihre
Festigkeit"
Dt. zahnärztl. Z. 6, 30 (1951)

Am Ende dieser Arbeit möchte ich meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. Dr. W. Ketterl für die freundliche Überlassung des Themas, sowie für seine Hilfe bei der Durchführung der Arbeit recht herzlichen Dank sagen.

Des weiteren möchte ich mich noch bei Prof. Dr. Berger für die Unterstützung bei der statistischen Auswertung bedanken.

Lebenslauf

Als Tochter des Drogisten Herbert Moser und dessen Ehefrau Ilse geb. Höflich wurde ich am 13. Dezember 1946 in Kaiserslautern geboren. Im April 1953 trat ich dort in die Volksschule ein, wurde jedoch nach einem halben Jahr in die Volksschule Hochspeyer umgeschult. 1957 nach bestandener Aufnahmeprüfung setzte ich meine Ausbildung an dem Staatlich Neusprachlichen Gymnasium für Mädchen in Kaiserslautern fort. Nach dem Abitur im März 1966 immatrikulierte ich mich für das Wintersemester 1966/67 an der Universität Mainz und begann dort das Studium der Volkswirtschaft. Schon im Sommersemester 1967 hatte ich sowohl die Fakultät wie auch die Universität gewechselt und begann in Bonn über die naturwissenschaftliche Fakultät das Studium der Zahnmedizin. Nach erfolgreicher Prüfung am Schluß des ersten naturwissenschaftlichen Semesters kam ich durch dessen Anerkennung in das zweite Semester Zahnmedizin. Danach legte ich die naturwissenschaftliche Prüfung in Bonn (Vorphysikum) ab. Im Sommersemester 1968 wechselte ich an die Universitätszahnklinik nach Mainz. Im Juli 1968 heiratete ich den Zahnarzt Dr. Robert Schließ und zog nach Seligenstadt/Hessen. 1969 im September bestand ich in Mainz die zahnärztliche Vorprüfung (Physikum) und beginne im Februar 1972 mit dem Staatsexamen.

